

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

YONG-JOON PARK, ET AL.

Application No.:

Filed:

For: **METHOD FOR PREPARING  
Li-Mn-Ni OXIDE FOR LITHIUM  
SECONDARY**

Art Group:

Examiner:

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**REQUEST FOR PRIORITY**

Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>DATE OF FILING</u>
Korea	10-2002-0068731	7 November 2002

☒ A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP

Dated: 10/8/03

12400 Wilshire Blvd., 7th Floor  
Los Angeles, California 90025  
Telephone: (310) 207-3800

  
Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

# 대한민국 특허청

## KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0068731  
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 11월 07일  
Date of Application NOV 07, 2002

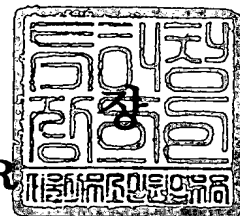
출원인 : 한국전자통신연구원  
Applicant(s) Electronics and Telecommunications Research Institute



2003      년      06      월      30      일

특      허      청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2002.11.07
【발명의 명칭】	리튬 2차전지용 리튬-망간-니켈계 산화물 제조방법
【발명의 영문명칭】	A MANUFACTURING METHOD OF Li-Mn-Ni OXIDE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【대리인】	
【명칭】	특허법인 신성
【대리인코드】	9-2000-100004-8
【지정된변리사】	변리사 정지원, 변리사 원석희, 변리사 박해천
【포괄위임등록번호】	2000-051975-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박용준
【성명의 영문표기】	PARK, Yong Joon
【주민등록번호】	710210-1068817
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 126-4 다세대주택 202호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍영식
【성명의 영문표기】	HONG, Young Sik
【주민등록번호】	660820-1951318
【우편번호】	305-721
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 153 럭키하나아파트 108-503
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오향란
【성명의 영문표기】	WU, Xiang Lan

【주민등록번호】	650219-2000000
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 148-7 다세대주택 403호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류광선
【성명의 영문표기】	RYU,Kwang Sun
【주민등록번호】	630901-1841210
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 503-1103
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김광만
【성명의 영문표기】	KIM,Kwang Man
【주민등록번호】	620723-1822315
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 138-12 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이영기
【성명의 영문표기】	LEE,Young Gi
【주민등록번호】	720405-1117422
【우편번호】	302-723
【주소】	대전광역시 서구 관저동 구봉마을아파트 509-1301
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장순호
【성명의 영문표기】	CHANG,Soon Ho
【주민등록번호】	580107-1001021
【우편번호】	302-280
【주소】	대전광역시 서구 월평동 주공아파트 208-1204
【국적】	KR
【심사청구】	청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
특허법인 신성 (인)

**【수수료】**

【기본출원료】 17 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 9 항 397,000 원

【합계】 426,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 213,000 원

**【기술이전】**

【기술양도】 희망

【실시권 허여】 희망

【기술지도】 희망

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 리튬 2차전지용 리튬-망간-니켈계 산화물의 제조방법에 관한 것으로서, 리튬염, 망간염 및 니켈염을 증류수에 용해하여 수용액을 제조하는 단계; 얻어진 수용액을 가열하여 겔을 형성하는 단계; 형성된 겔을 연소시켜 산화물 분말을 제조하는 단계; 상기 분말을 1차 열처리한 후 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄물을 2차 열처리한 후 분쇄하는 단계를 포함하는  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < X < 0.6$ ) 조성비의 리튬-망간-니켈계 산화물의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 의한 리튬-망간-니켈계 산화물의 제조방법에 따르면, 안정적이고 우수한 전기화학적 특성을 가지는 리튬 2차전지용 양극물질로서  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < X < 0.6$ ) 조성비의 리튬-망간-니켈계 산화물을 간단하고 저렴한 연소 과정에 의해 제조할 수 있다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

리튬 2차전지, 리튬-망간-니켈계 산화물, 리튬염, 망간염, 니켈염, 겔, 방전용량

**【명세서】****【발명의 명칭】**

리튬 2차전지용 리튬-망간-니켈계 산화물 제조방법 {A MANUFACTURING METHOD OF  
Li-Mn-Ni OXIDE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명에 의한 리튬-망간-니켈계 산화물의 제조 공정 흐름도.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 리튬-망간-니켈계 산화물의 X선 회절 분석(XRD) 패턴.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 리튬-망간-니켈계 산화물의 주사전자현미경(scanning electronic microscopy) 사진.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 리튬-망간-니켈계 산화물의 초기 충전과 방전 특성을 나타낸 그래프.

도 5는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 리튬-망간-니켈계 산화물의 초기 충전과 방전 특성을 나타낸 그래프.

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <6> 본 발명은 리튬 2차전지용 리튬-망간-니켈계 산화물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <7> 현재 상용화 되어 있는 리튬 2차전지용 양극물질로는 리튬코발트산화물( $\text{LiCoO}_2$ )이 대표적이다. 리튬코발트산화물은 방전전압이 높고 140-160 mAh/g의 용량과 안정적인 충방전 특성을 가지고 있기 때문에 현재 대부분의 리튬 2차전지에 사용되고 있다. 그러나 리튬코발트산화물은 환경오염을 일으킬 수 있으며 가격이 고가이므로 이를 대체하기 위한 새로운 양극물질에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 또한 기존에 많은 연구가 이루어진 양극물질로는 리튬니켈산화물( $\text{LiNiO}_2$ )과 리튬망간산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 등이 있다. 리튬니켈산화물은 원료가 싸고 사용가능한 용량이 커서 합성법에 따라 160 내지 180mAh/g 정도의 용량을 나타내지만, 연속적인 충방전시 전지내에서 전해질과 반응하여 안정성에 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다. 또한 리튬망간산화물은 방전용량이 다른 양극물질에 비해 작고 전기전도도가 낮기 때문에 실제 전지에 사용되는 빈도가 드물다. 최근에는, 이러한 종래 리튬전지의 양극물질의 대안으로서 리튬-망간-니켈계 산화물이 부각되고 있다.
- <8> 대한민국 특허 공개 제2002-64322호는, 종래의 리튬니켈산화물( $\text{LiNiO}_2$ )을 기본으로 Ni의 자리에 일부 Mn을 치환시킴으로써 저렴한 제조비용으로 전기화학적 특성이 우수한 리튬 전지용 리튬-망간-니켈계 산화물 분말의 제조방법을 개시한다. 상기 발명에서 Mn

이온은  $\text{Ni}^{3+}$  자리에 치환되면서 대부분  $\text{Mn}^{3+}$  로 되고, 그 결과 형성된 리튬-망간-니켈계 산화물( $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ )( $0.05 < X < 0.5$ )의 방전용량은 거의 160 내지 170 mAh/g 이하로서 기존의 리튬니켈산화물 보다 크지 않기 때문에, 효율적이지 않았다.

<9> 그러나 Dahn 씨 등에 의한 최근의 연구는, Mn 이온이 4+ 로 존재하는  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 을 기본으로 Mn을 4가로 유지하면서 " $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$ " 가 차지하는 자리를  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  및  $\text{Mn}^{4+}$  등으로 치환하여 200mAh/g 이상의 높은 방전용량을 갖는 새로운 리튬-망간-니켈계 산화물의 합성방법을 개시하고 있다(문헌 「Journal of The Electrochemical Society, 149(6) A778-A791 2002」). 이때의 리튬-망간-니켈계 산화물은 1가의 Li 이온, 2가의 Ni 이온, 4가의 Mn 이온의 가수들을 고려하여  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < X < 0.6$ )의 조성비로 표시될 수 있다. 상기 산화물을 형성하기 위해 Dahn 씨 등이 사용한 방법은, 망간염과 니켈염을 수용액에 용해한 후 수산화리튬( $\text{LiOH}$ )를 첨가하여 메탈하이드록사이드( $\text{M}(\text{OH})_2$ ) 침전물을 얻고, 이를 다시 수산화리튬과 혼합하여 열처리 하는 방법이다. 상기 방법은, 망간과 니켈 등의 금속 이온들이  $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$  이온자리에 균일하게 혼합되어 위치하기 어렵기 때문에, 메탈하이드록사이드를 형성시킴으로써 양이온들 간의 혼합을 촉진하여  $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$  자리에 균일하게 위치시키고자 하는 것이다. 상기 방법에 의하면, 안정적인 전지특성을 지닌 층상구조의 리튬-망간-니켈계 산화물을 얻을 수 있으나, 메탈하이드록사이드 분말을 형성시키는 과정이 침전물의 형성과정과 여과과정, 세척과정 및 건조과정 등으로 매우 복잡하고, 제조비용이 많이 들고, 따라서 대량 생산이 곤란하다는 단점을 가진다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <10> 본 발명의 목적은, 안정적이고 우수한 방전용량을 가지는 것으로 알려진  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < X < 0.6$ ) 조성비의 리튬-망간-니켈계 화합물을 보다 간단하고 저렴한 방법으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <11> 본 발명자들은 상기와 같은 기술적 과제를 달성하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과, 리튬 2차전지의 양극물질로서 우수한 전기화학적 특성을 갖는 안정적인 리튬-망간-니켈계 산화물을 종래의 메탈하이드록사이드 형성법에 비해 간편하고 저렴한 방법으로 제조할 수 있는 방법에 관한 본 발명을 완성하게 되었다.
- <12> 본 발명은 리튬염과 망간염 및 니켈염을 증류수에 용해시켜 그 수용액을 겔(gel)화하고, 상기 겔을 가열하고 분쇄하는 과정을 거듭하는 것에 의해 층상구조의 매우 미세한 리튬-망간-니켈계 산화물을 제조하는 방법을 제공한다.
- <13> 즉, 리튬염, 망간염 및 니켈염을 증류수에 용해하여 수용액을 제조하고, 얻어진 수용액을 가열하여 겔을 형성한 후, 형성된 겔을 연소시켜 산화물 분말을 제조하고, 상기 분말을 1차 열처리한 후 분쇄하고, 상기 분쇄물을 2차 열처리한 후 다시 분쇄하는 것을 포함하는  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < X < 0.6$ ) 조성의 리튬 2차전지용 리튬-망간-니켈계 산화물을 제조하는 방법을 제공한다. 여기서 사용되는 리튬염, 망간염 및 니켈염은 수용성염인 것이 바람직하다. 또한, 상기 2차 열처리 온도는 700 내지 1000℃인 것이 바람직하다.

- <14> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 구성을 상세하게 설명한다.
- <15> 도 1은 본 발명에 의한 리튬-망간-니켈계 산화물의 제조방법을 나타낸 흐름도이다. 먼저, 리튬염, 망간염, 니켈염을 원하는 조성물에 따라 적절한 조성비로 증류수에 용해시킨다. 상기 리튬염, 망간염 및 니켈염은 수용성 염을 사용하는 것이 바람직하며, 특히 리튬염으로서는 리튬아세테이트 디하이드레이트( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하는 것이, 망간염으로서는 망간아세테이트 테트라하이드레이트( $\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 니켈염으로서는 니켈(II)나이트레이트 헥사하이드레이트( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하는 것이 바람직하다. 단, 그 외 수용성 염을 사용하여도 된다. 조성비는 Dahn 씨 등이 문헌 「Journal of The Electrochemical Society, 149(6) A778-A791 2002」에서 제시한 바와 같이  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < x < 0.6$ )으로 한다.  $x$ 가 0.05 이하이거나 0.6 이상일 경우에는 방전용량이 상대적으로 작아지기 때문에, 리튬 2차전지의 양극물질로서 활용하기 곤란하게 된다. 시약들을 용해시키는 증류수는 시약들을 충분히 용해시킬 수 있는 양이면 되고, 이후 과정에서 수분이 증발되기 때문에 그 양에 특별한 제한은 없다.
- <16> 다음에 상기 리튬염, 망간염, 니켈염이 용해된 수용액을 가열하여 수분을 제거한다. 가열 온도는  $100^\circ\text{C}$  이상으로 하지만,  $100^\circ\text{C}$ 를 매우 초과한 온도에서의 가열은 에너지 낭비를 야기하므로 바람직하지 않다. 수분이 제거되면 점성이 매우 큰 녹색의 겔이 형성된다.
- <17> 상기 겔을 가열에 의하여 연소시킨다. 겔을 가열하면 여분의 수분이 제거되고, 겔 내에 함유되어 있는 아세테이트( $\text{COOH}$ ) 기와 나이트레이트( $\text{NO}_3$ ) 기의 작용에 의해 발화가 일어나면서 연소되기 시작한다. 연소시의 온도는 겔의 발화가 일어날 수 있는 온도이면 되고, 본 발명에서는  $400$  내지  $500^\circ\text{C}$  정도의 온도로 가열하여 연소시켰다. 이 과

정에서 발생된 기체에 의해 겔 덩어리들은 크게 부풀어 오르게 되는데, 크게 부풀어 오른 겔 덩어리들을 분쇄하여 미세한 산화물 분말을 형성한다. 이때 발화에 의해 충분히 반응이 일어나지 않은 부분을 반응시키기 위해 상기 분말을 400 내지 500℃에서 1차 열처리한 후 분쇄한다.

<18> 마지막으로 상기 분쇄물을 700 내지 1000℃에서 2차 열처리한 후 분쇄하여 원하는 층상구조의 매우 미세한 리튬-망간-니켈계 산화물을 형성한다. 2차 열처리 온도가 700℃ 미만인 경우에는 상이 충분히 형성되지 못하고, 1000℃를 초과한 온도에서 생성된 산화물은 낮은 방전용량을 가지므로 바람직하지 않다. 2차 열처리 시간은 1시간 내지 24시간으로 하는 것이 바람직하다. 이때의 열처리 시간이 너무 짧을 경우에는 반응이 충분하게 일어나지 않고, 열처리 시간이 너무 길면 과반응이 일어나기 때문에 2차전지의 양극물질로서의 활용시에 용량감소가 발생한다. 2차 열처리 시간은 반응온도를 고려하여 적절하게 조정한다.

<19> 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 보다 상세하게 설명한다.

<20> (실시예1)

<21> 리튬 아세테이트 디하이드레이트( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 망간 아세테이트 테트라하이드레이트( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 니켈(II) 나이트레이트 헥사하이드레이트( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 조성비에 맞추어 증류수와 혼합하였다.

<22> 시약들의 조성에 따른 대표적인 질량비는 하기 표 1과 같다.

<23>

【표 1】

조성	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	14.54g	12.25g	10.20g
$\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.33}]\text{O}_2$	8.72g	12.25g	10.20g
$\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$	8.72g	17.16g	14.28g
$\text{Li}[\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.17}]\text{O}_2$	4.26g	13.48g	11.22g

<24>      상기 표 1에 기재된 질량의 시약들을 50 내지 150ml의 증류수에 용해시킨후, 250℃의 온도로 가열하면서 교반하였다. 그 결과 녹색의 투명한 수용액을 얻었다.

<25>      상기 수용액을 계속해서 가열하여 수분을 증발시켜 점성이 매우 큰 겔을 형성하였다. 이러한 겔을 400℃의 온도에서 연소시켜 여분의 수분을 제거하고, 부풀어 오른 겔 덩어리를 분쇄하였다. 상기 방식으로 미세한 크기를 가진 산화물 분말을 형성한 후, 이를 500℃의 온도로 3시간 동안 1차 열처리한 후 분쇄하였다. 마지막으로 900℃의 온도로 3시간 동안 2차 열처리한 후 분쇄하는 과정을 통해 원하는 층상구조를 가진 매우 미세한 산화물을 얻었다.

<26>      도 2는 상기 실시예 1에 의해 제조된 리튬-망간-니켈계 산화물의 X선 회절 분석(XRD) 패턴을 나타낸다. 도 2에 도시한 물질의 조성은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.33}]\text{O}_2$  으로서, 종래의 메탈하이드록사이드( $\text{M}(\text{OH})_2$ ) 법을 사용하여 제조한 리튬-망간-니켈계 산화물과 동일한 X선 회절 분석 패턴을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

<27>      도 3은 상기 실시예 1에 의해 제조된  $\text{Li}[\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.17}]\text{O}_2$  의 조성을 가지는 리튬-망간-니켈계 산화물의 주사전자현미경 사진이다. 둥근 분말의 크기는 약 0.1 내지  $0.3\mu\text{m}$  로서 매우 미세함을 관찰할 수 있다.

<28>      본 발명에 의해 제조된 리튬-망간-니켈계 산화물의 효율을 검증하기 위하여 초기 충방전 특성을 측정하였다. 특성 측정을 위한 양극판의 제조시에는 본 발명에 의해 제

조된 산화물 분말 80중량%에 도전제 12중량%, 바인더 8중량%를 혼합하고, 전해질로는 에틸렌 카보네이트(EC) : 디메틸렌 카보네이트(DMC) = 1 : 1 로 혼합된 용매에 리튬 헥사플루오로 포스페이트(LiPF<sub>6</sub>) 염이 1M 용해된 것을 사용하며, 음극으로는 리튬호일을 사용하였다.

<29> 도 4는 상기 실시예 1에 의해 제조된 다양한 조성의 리튬-망간-니켈계 산화물의 초기 충방전 특성을 측정한 그래프이다. 충방전 전류밀도를 20mA/g 가하여 4.8V 까지 충전하고 그 후 2.0V 까지 방전하는 경우, 상기와 같은 조성비로 제조된 리튬-망간-니켈계 산화물의 초기 방전 용량은 200 내지 270 mAh/g 사이에 분포하였고, 이는 다른 종류의 리튬 2차전지용 양극물질에 비하여 매우 크다는 것을 관찰할 수 있었다.

<30> (실시예2)

<31> 100ml의 증류수에 리튬 아세테이트 디하이드레이트( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 10.20g, 망간 아세테이트 테트라하이드레이트( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 12.25g, 니켈(II) 나이트레이트 헥사하이드레이트( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 8.72g을 용해시켰다.

<32> 상기 수용액을 300℃의 온도로 계속해서 가열하여 수분을 증발시키고 점성이 매우 큰 녹색의 겔을 얻었다. 이러한 겔을 450℃ 온도에서 연소시켜 여분의 수분을 제거하고, 부풀어 오른 겔 덩어리를 분쇄하여 미세한 산화물 분말을 형성하였다. 상기와 같이 형성된 산화물 분말을 500℃의 온도로 3시간 동안 1차 열처리하고 분쇄한 후, 분쇄된 분말을 세등분 하여 각각 700℃, 900℃ 및 1000℃에서 3시간 동안 2차 열처리하여 분쇄하였다. 2차 열처리 온도를 달리하여 제조한 리튬-망간-니켈계 산화물들의 효율을 각각 측정하였다.

<33> 도 5는 상기 실시예 2에 의해 제조된 리튬-망간-니켈계 산화물들의 초기 충방전 특성을 측정한 그래프이다. 특성 측정을 위해 상기 실시예 1에서 사용한 방법과 동일한 방법을 사용하였다. 충방전 전류밀도를 20mA/g 가하여 4.8V 까지 충전하고 그 후 2.0V 까지 방전하는 경우, 상기와 같이 2차 열처리 온도를 달리하여 제조된 리튬-망간-니켈계 산화물은 모두 210 내지 230mAh/g 범위 내의 양호한 초기 방전 용량을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 【발명의 효과】

<34> 본 발명에 의한 리튬 2차전지용 리튬-망간-니켈계 산화물의 제조 방법에 따라, 간단하고 저렴한 연소 과정에 의해 금속 양이온들이 균일하게 원하는 이온자리에 혼합되어 위치하게 함으로써 안정적인  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < X < 0.6$ )의 조성비의 리튬-망간-니켈계 산화물을 제조할 수 있다. 또한, 가열에 의한 겔 내(內) 기체의 발생을 야기하여 매우 미세한 산화물 분말을 형성시킴으로써 우수한 전기화학적 특성을 가지는 리튬 2차전지용 양극물질을 제조할 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

리튬염, 망간염 및 니켈염을 증류수에 용해하여 수용액을 제조하는 단계;  
 얻어진 수용액을 가열하여 겔을 형성하는 단계;  
 형성된 겔을 연소시켜 산화물 분말을 제조하는 단계;  
 상기 분말을 1차 열처리한 후 분쇄하는 단계; 및  
 상기 분쇄물을 2차 열처리한 후 분쇄하는 단계  
 를 포함하는  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < x < 0.6$ ) 조성의 리튬 2차전  
 지용 리튬-망간-니켈계 산화물 제조방법.

## 【청구항 2】

제 1항에 있어서,  
 상기 리튬염, 망간염 및 니켈염은 수용성 염인 것을 특징으로 하는  
 리튬-망간-니켈계 산화물 제조방법.

## 【청구항 3】

제 1항에 있어서,  
 상기 리튬염으로는 리튬아세테이트 디하이드레이트( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 상기 망간염  
 으로는 망간아세테이트 테트라하이드레이트( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 상기 니켈염으로는 니켈(  
 $\text{II}$ )나이트레이트 헥사하이드레이트( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하는 것을 특징으로 하는

리튬-망간-니켈계 산화물 제조방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 겔의 연소는 400 내지 500℃에서 행하는 것을 특징으로 하는

리튬-망간-니켈계 산화물 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기 1차 열처리는 400 내지 500℃에서 행하는 것을 특징으로 하는

리튬-망간-니켈계 산화물 제조방법.

【청구항 6】

제 1항에 있어서,

상기 2차 열처리는 700 내지 1000℃에서 행하는 것을 특징으로 하는

리튬-망간-니켈계 산화물 제조방법.

【청구항 7】

리튬아세테이트 디하이드레이트, 망간아세테이트 테트라하이드레이트 및 니켈(II) 나이트레이트 헥사하이드레이트를 증류수에 용해하여 수용액을 제조하는 단계;



얻어진 수용액을 100℃ 이상에서 가열하여 겔을 형성하는 단계;

형성된 겔을 연소시켜 산화물 분말을 제조하는 단계;

상기 분말을 1차 열처리한 후 분쇄하는 단계; 및

상기 분쇄물을 700 내지 1000℃로 2차 열처리한 후 분쇄하는 단계

를 포함하는  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < x < 0.6$ ) 조성의 리튬 2차전지용 리튬-망간-니켈계 산화물 제조방법.

#### 【청구항 8】

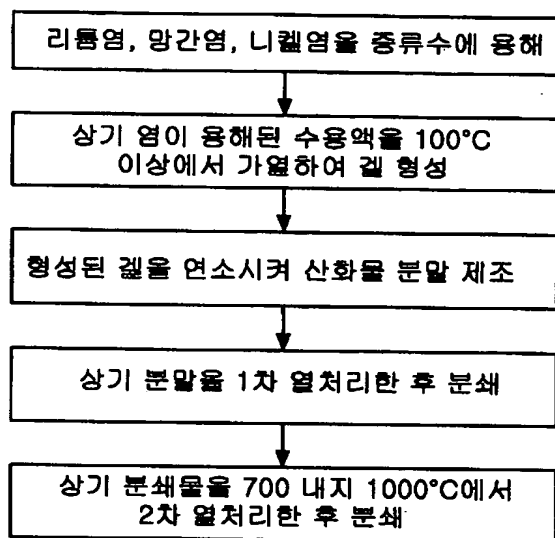
제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따라 제조된  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < x < 0.6$ ) 조성의 리튬-망간-니켈계 산화물.

#### 【청구항 9】

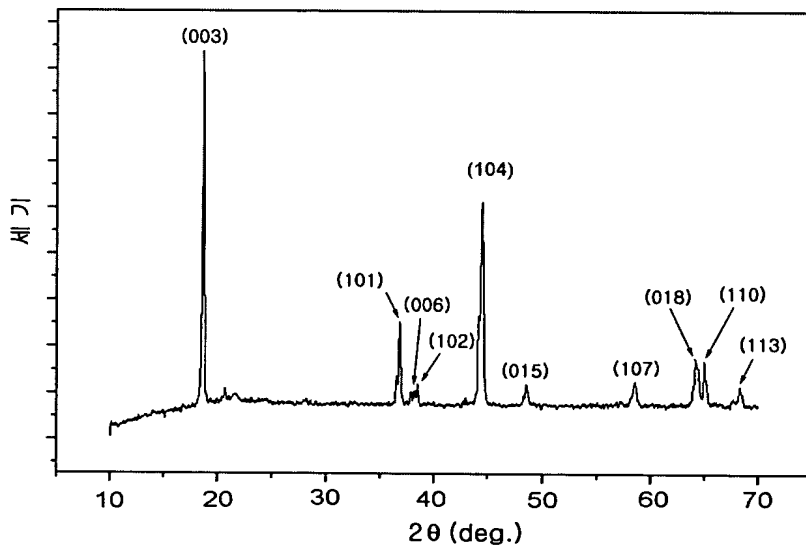
제 8항에 따른  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  ( $0.05 < x < 0.6$ ) 조성의 리튬-망간-니켈계 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

## 【도면】

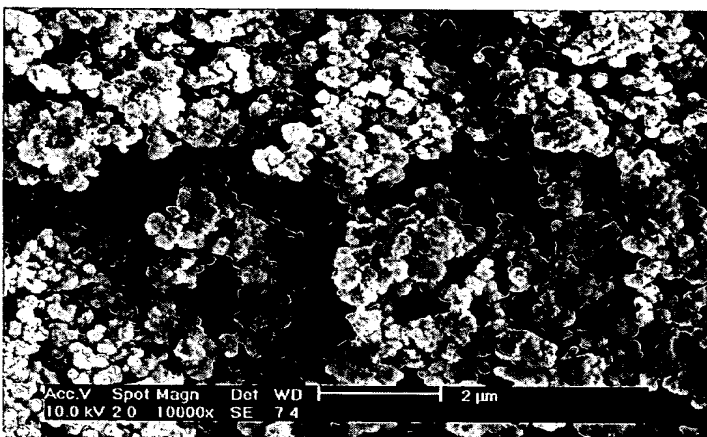
【도 1】



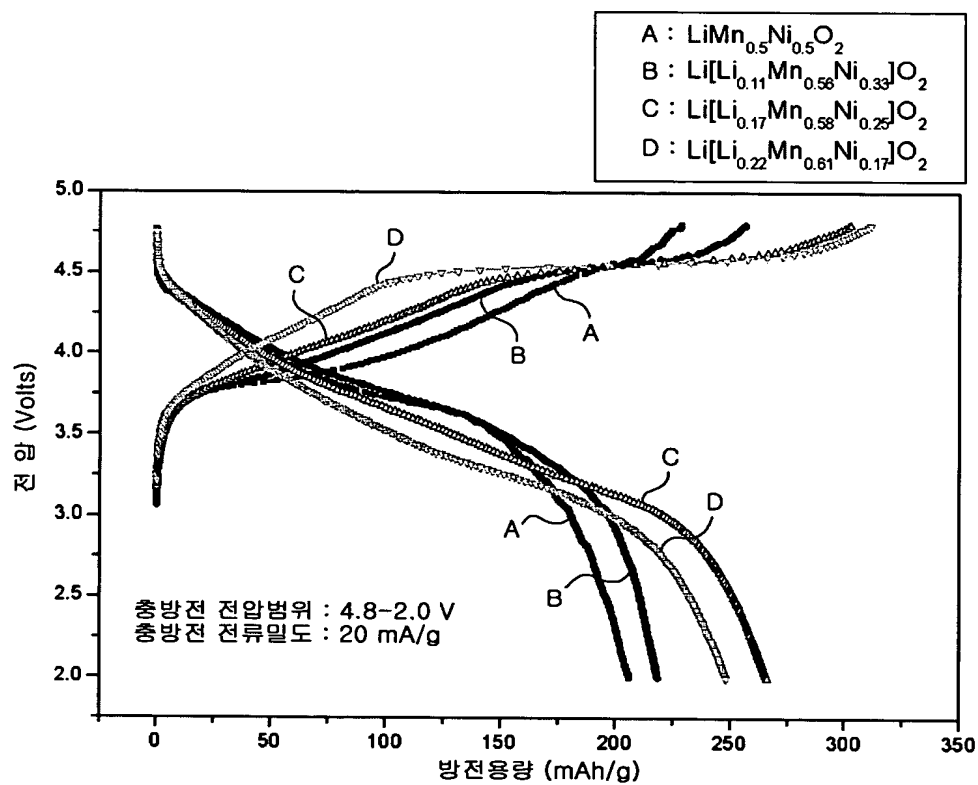
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

